

カルコパイライト型半導体 AgGaSe₂ の組成依存性

松尾 整¹⁾・吉野 賢二²⁾・碓 哲雄³⁾

Dependence of Composition on Chalcopyrite Semiconductor AgGaSe₂ Thin Film

Hitoshi Matsuo, Kenji Yoshino, Tetsuo Ikari

Abstract

AgGaSe₂ thin film was deposited on glass substrates by vacuum evaporation method. The starting material was mixed Ag₂Se and Ga₂Se₃ powders. Ag/Ga ratios were 1.5, 1.2, 1.0, 0.8, 0.7 and 0.4. The samples were annealed from 100 to 600 °C for 10 min. After these processes, single phase AgGaSe₂ thin films could be obtained except Ag/Ga ratio of 0.4 at annealing temperature of 600 °C. Ag-rich samples had large grain. On the other hand, Ga-rich samples had small grain. Furthermore, Ga-rich and Ag-rich samples indicated p-type and n-type because of Ag vacancy and Se vacancy, respectively.

Key Words:

chalcopyrite, AgGaSe₂, thin film, evaporation

1. はじめに

カルコパイライト型半導体は、直接遷移半導体であるため光吸収特性に優れており、光劣化が起りにくく耐放射性が高いことから、宇宙用太陽電池としても期待されている。またカルコパイライト型半導体の禁制帯幅は CuAlS₂ の 3.5 eV から、CuInTe₂ の 0.8 eV と幅広い波長をカバーしており赤外域から紫外域までの発光、受光作成が可能である^{1,2)}。実際に、多結晶 CuInGaSe₂ 太陽電池において変換効率が 19.5 % という報告もある³⁾。バンドギャップ 1.8 eV をもつ AgGaSe₂ は、赤外出力の有効な周波数低倍素子として証明されている。しかしながら非線形光学素子としての解明は進んでいるが、薄膜太陽電池等の半導体としての物性解明は進んでいない。

また最高の変換効率を誇る多結晶 CuInGaSe₂ 太陽電池は禁制帯幅約 1.1 eV あたりの禁制帯幅で作製されるためこれ以上の高効率化を目指すうえではヘテロ構造をとることが必要となる。そこで禁制帯幅 1.8 eV 付近をもつ材料とタンデム構造(短波長側のトップセル)を作ることによって、変換効率の向上が期待できる。AgGaSe₂ はバルク成長としてはブリッジマン法⁴⁾ による報告がされており、薄膜に関しては MBE 法やフラッシュ蒸着法⁵⁻⁶⁾ による報告がされている。また太陽電池としては p-AgGaSe₂/n-CdS 太陽電池で変換効率は 4.5%⁷⁾ を達成している。また Ag, Ga, Se の組成比を変えた文献は、ほとんどない。

そこで今回、太陽電池作製のための最適条件をさがすことを目的に AgGaSe₂ 薄膜を試料は真空蒸着法を用いて作成を行った。装置としては最も簡単で低コストで、短時間成長が期待できる。

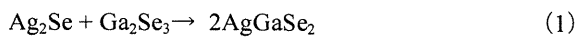
1 電気電子工学専攻大学院生

2 電気電子工学科助教授

3 電気電子工学科教授

2. 実験方法

本研究では、粉末二元系材料 Ag_2Se (99.999 %, フルウチ化学株式会社) Ga_2Se_3 (99.999 %, フルウチ化学株式会社) を用いて式(1)となるように、Ag と Ga 比が 1.5、1.2、1.0 (stoichiometry)、0.8、0.7 となるように混合し、真空蒸着法にて室温で AgGaSe_2 薄膜を作成し Ar 雰囲気中で 100 ~ 600 °C、10 分間熱処理を行った。



作成したサンプルを X 線回折(XRD)測定法によって物質同定、格子定数、粒界サイズを、Electron micro probe Analysis(EPMA)により組成分析を行い、触針計により表面状態の観察を行い、透過率反射率測定によって吸収係数と禁制帯幅を、ホール測定により抵抗率を測定し評価した。

XRD 測定では、加速電圧 40 kV、管電流を 80 mA と設定し、ターゲットとしては Cu を使い、 K_α 線 ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) を用いた。強度の強い $K_{\alpha 1}$ 線を光源として、 $K_{\alpha 2}$ 線は解析の段階で除去した。今回測定したカルコパイライト半導体 AgGaSe_2 の結晶は正方晶であるので面間隔 d と面指数(hkl)、格子定数は以下のようなになる。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

また結晶の粒の大きさを示す結晶粒界サイズ t は、測定によって求めた半値幅 B (rad)、入射波の波長 λ ($=1.54050 \text{ \AA}$)、反射角 θ (rad) との関係から以下のような式で表される。

$$t = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

(3)式はシェラー (Scherrer) の式と呼ばれる。

触針計は近接する二つの物質間には互いに力が作用しあうので、観察試料に対して触針計の制限は存在せず、電気導電性に乏しい試料に関しても観察可能であるという特徴を持つ。また試料雰囲気についても制限が少なく液体中や真空中のいずれでも動作可能で

ある。このため、単に表面物理・化学の分野だけでなく、半導体、有機材料、生体関連試料、磁性体などさまざまな材料の微視的観察・評価に用いられている。本研究では触針計(セイコーインスツルメンツ社 Nanopics 1000)を用いて表面状態の観察を行った。

光が物質中を通過する割合は、反射と物質内での吸収に依存する。ある波長に対して、吸収率 A 、反射率 R 、透過率 T とすると

$$T = (1-R)^2 \exp(-A) \quad (4)$$

という関係が成り立つ。

吸収率は試料厚さを x 、吸収係数を α とすると

$$A = \alpha x \quad (5)$$

であらわせる。これを(4)式に代入して、吸収係数 α について解くと

$$\alpha = -\ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right] / x \quad (6)$$

さらに禁制帯幅 E_g は光速 c 、プランク定数 h ($h=6.62607 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) として以下のように表される。

$$c(h\nu - E_g) = (\alpha h\nu)^2 = \left(\frac{\ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right] \cdot h\nu}{x} \right)^2 \quad (7)$$

以上のように、透過率と反射率を求めることによって禁制帯幅と吸収係数を算出することが可能である^{8,9)}。

電気的評価として四端針法による抵抗率測定と伝導型の判定のためサーモプローブ分析を行った。

EPMA 分析により Ag、Ga、Se の組成分析の測定を行った。

3. 実験結果

3.1 真空蒸着法

真空蒸着したサンプルを Ar ガス雰囲気中で 100 °C から 600 °C までの温度にて熱処理を行った。熱処理温度が高くなるにつれて、表面は光沢のある黒い銀色から鈍く光る銀色と変化した。Ag/Ga比が高い Ag-rich の試料では Ag/Ga 比が大きくなるにしたがって、銀

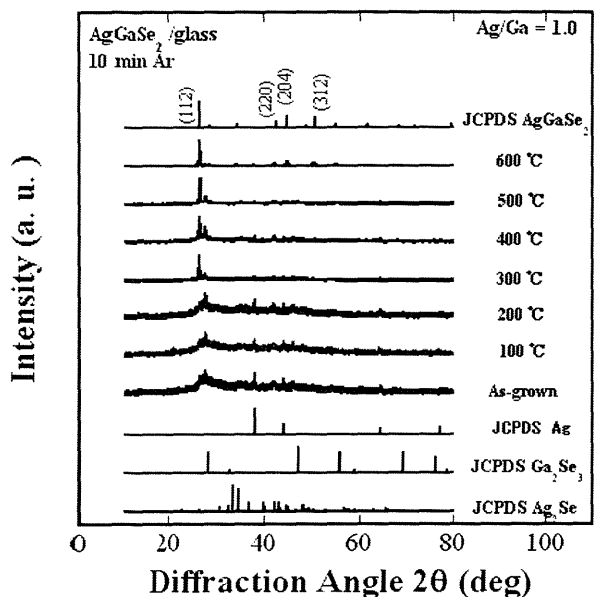


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of AgGaSe₂ thin film grown by evaporation method.

色が濃くなった。また Ag/Ga 比が小さくなると、黄色っぽい銀色から暗い橙色と変化した。

3.2 X線回折

Fig. 1 に Ar ガス雰囲気での熱処理の化学量論的組成比 (Ag/Ga=1.0) の X 線回折スペクトルを示す。さらに Fig. 2 に熱処理温度 600 °C で熱処理した組成変化 (Ag/Ga = 0.4 ~ 1.5) サンプルの X 線回折スペクトルを示す。それらの図中に JCPDS [AgGaSe₂ (No. 311240)], JCPDS [Ag (No. 411402)] と JCPDS [Ga₂Se₃ (No. 50724)] と JCPDS [Ag₂Se (No. 241041)] も同時に示す。熱処理なしから 300 °C において、主に Ag ピークと Ga₂Se₃ ピークが検出された。これは蒸着した段階では Ag や Ga₂Se₃ といった物質が積層した形で存在し、反応せずに残ったと考えられる。熱処理温度 400 °C 以上で AgGaSe₂ 相以外の異相を含んだ状態ではあるが、AgGaSe₂ も検出された。これは熱処理により熱エネルギーを受けて、Ag や Ga₂Se₃ といった低温の熱処理でみられた積層していた物質が高温度のよって固層成長したと考えられる。さらに、600 °C では、AgGaSe₂ 単相が得られた。

Fig. 2 の結果より Ag/Ga 比 0.4 以外はすべて AgGaSe₂

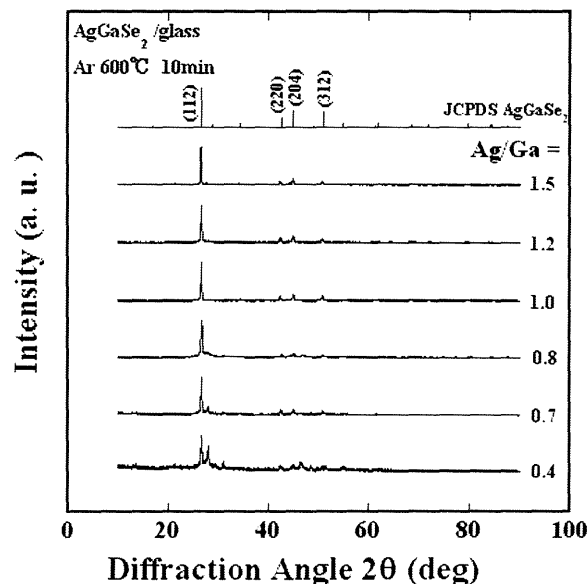


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of various Ag/Ga ratios at annealing temperature of 600 °C.

単相が検出された。これは熱処理温度 600 °C という温度で AgGaSe₂ が育成されること、また組成が大幅にずれてもカルコパイライト型構造を維持していることを意味している。これは、ずれた組成が異相を形成することなく、点欠陥として存在していると考えられる。また JCPDS と比較して (112) に対して非常に強い配向性を示した。この (112) 面の配向はその他の Cu 系の薄膜でも同様の報告がされており良質の結晶であるとされている¹⁰⁾。特に Ag/Ga 比 0.8 は最も強い配向性を示している。したがって作製した AgGaSe₂ 薄膜は

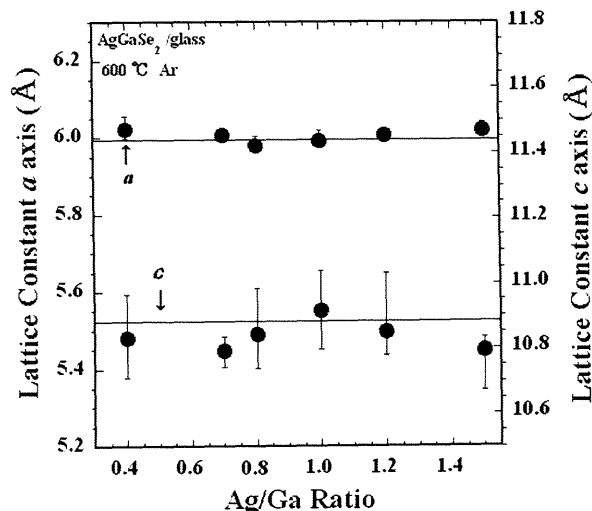


Fig. 3 Relationship between Ag/Ga composition and lattice constants at annealing temperature of 600 °C.

どれも良質の結晶が得られており、特に Ag/Ga 比0.8が最もよいと考えられる。

ストイキオメトリーの試料の熱処理温度依存性では熱処理温度大きくするにしたがって JCPDS に近づく結果が得られている。Fig. 3 に X 線回折ピーク位置から式 (2) を使って求めた格子定数の図を示す。参考として AgGaSe_2 のデータ ($a=5.993$, $c=10.8840 \text{ \AA}$) も示す。 a 軸はほぼ JCPDS と一致した。しかし c 軸は若干低い値が得られた。これは AgInSe_2 を同様の方法で作製した際も同じ傾向が得られていることからこの作製法特有の現象であると考えられる¹¹⁾。また、 c 軸に関して Ag/Ga 比1.0や0.8がもっとも近い値が得られており組成がずれるにしたがって c 軸との差は大きくなることから、結晶に格子欠陥によってひずみが発生していると考えられる。

3.3 触針計

ストイキオメトリーの試料での熱処理温度依存性では、熱処理温度増加とともに大きな粒界が得られた。これは熱処理温度の増加とともに AgGaSe_2 の結晶成

長が起こり、この結晶成長とともに粒界も大きくなったと考えられる。

Fig. 4 に熱処理温度 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ の Ag/Ga 比 0.7 と Ag/Ga 比 1.5 のサンプルの触針計により表面状態を観察した結果を示す。(a)、(c) が試料表面を見たものでサイズとしては縦 $4 \text{ } \mu\text{m}$ 、横 $4 \text{ } \mu\text{m}$ である。また、(b)、(d) が断面の像を示す。図中にスケールをそれぞれ示した。ここでは、Ag/Ga 比 0.7 を Ga-rich サンプル、Ag/Ga 比 1.5 を Ag-rich サンプルとする。Ag-rich サンプルでは、全体的に平坦な表面で、粒界は大きなものが得られた。一方 Ga-rich サンプルは凸凹とした表面が観察され、粒界は小さなものが得られた。Fig. 5 に式(3)のシェラーの式より求めた粒界計算結果を示す。このシェラーの式によって求められた粒界は Ag/Ga 比の増加とともに大きくなる傾向にあった。触針計で得られた Ag-rich は大きな粒界であり、Ga-rich サンプルでは小さな粒界である傾向と、ほぼ一致している。しかしながら高効率太陽電池で報告されている粒界は $0.5 \sim 1 \text{ } \mu\text{m}$ ¹²⁾ であり、得られた試料のサイズは小さい値であった。

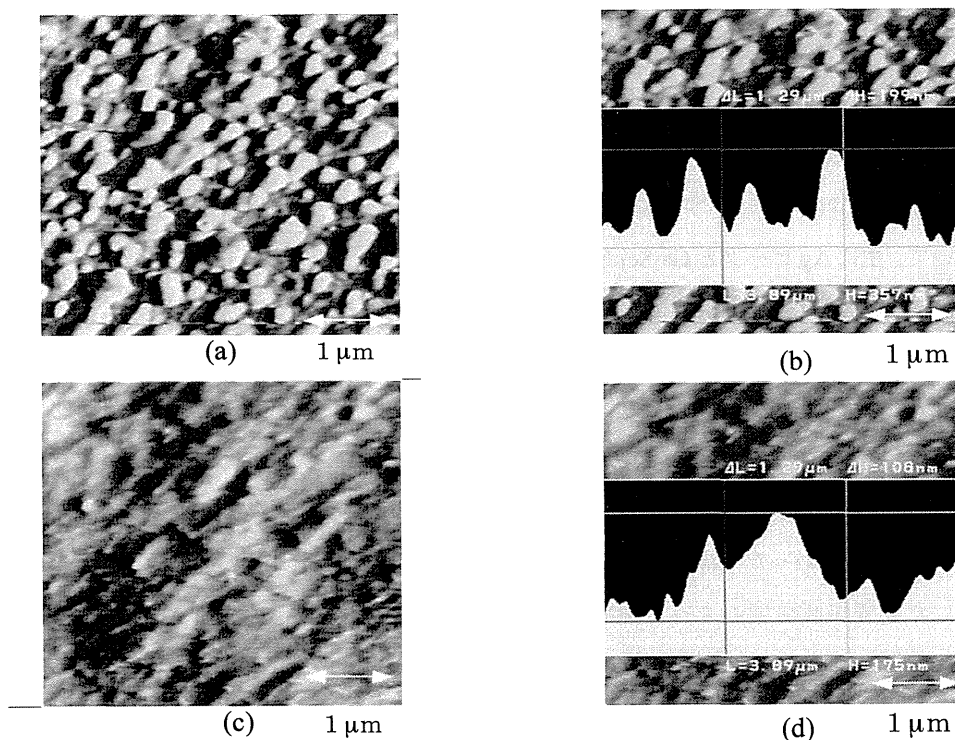


Fig. 4 Surface morphology and cross sections in the Ag/Ga ratio of 0.7 (a, b) and 1.5 (c, d).

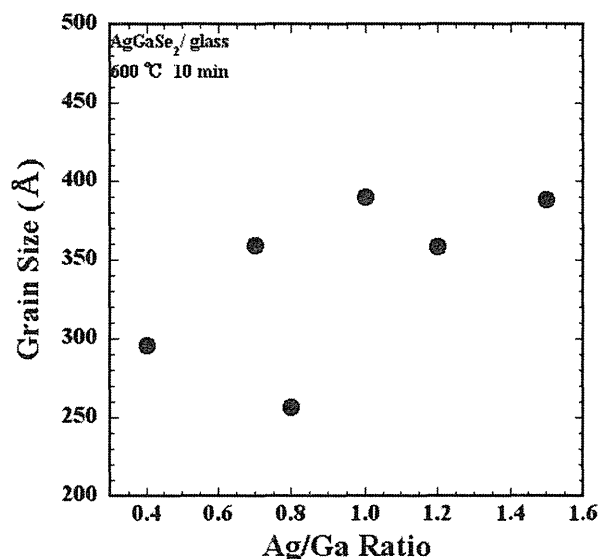


Fig. 5 Relationship between grain sizes and Ag/Ga ratio on AgGaSe₂ thin films.

3.4 光学的測定

ストイキオメトリの試料での熱処理温度依存性では温度増加とともに、はっきりした基礎吸収端が確認できた。これは、XRD スペクトルによって確認された結晶成長や AgGaSe₂ 層の成長によるものと考えられる。Fig. 6 に透過率スペクトルの組成変化、熱処理温度 600 °C での結果を示す。組成変化の透過率スペクトルは、Ag/Ga 比 1.5 以外ではっきりとしたバンド端が得られた。これは単相が得られた試料と一致する結果である。組成変化では Ag-rich サンプルと Ga-rich サンプルでは大きな違いがみられた。Ga-rich サンプルでは、高透過率となり、Ag-rich サンプルは低透過率となった。これは、Ag-rich サンプルでは光沢のある表面であることから低透過率となったと考えられる。実際反射率が Ga-rich サンプルに比べて Ag-rich サンプルは大きくなっている。またひとつには触針計で観察した表面状態が関係あると考えられる。しかしながらこの表面状態と透過率との関係ははっきりしてはいない。また、透過スペクトルには、干渉と思われる波のようなスペクトルが観察された。これは AgGaSe₂ 薄膜が、高品質であることを示している。

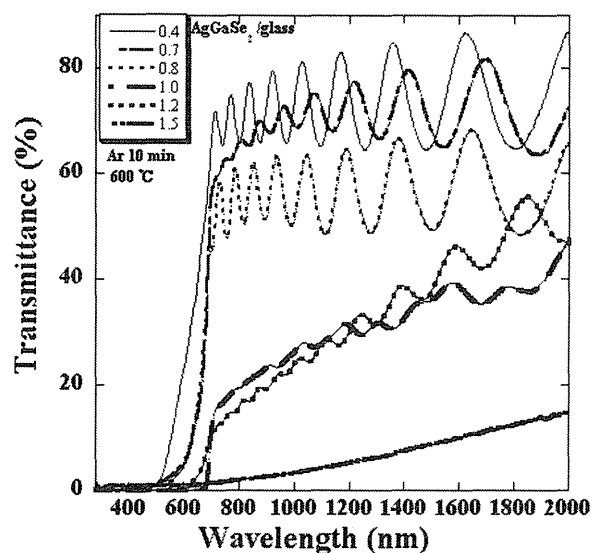


Fig. 6 Transmittance spectra at RT of AgGaSe₂ thin films in various compositions at annealing temperature of 600 °C

Fig. 7 に透過率測定と反射率測定から(7)式を使って求めたバンドギャップと組成依存との関係の図を示す。膜厚は 1.5 μm で SEM の断面によって得られた。Ag/Ga 比 1.5 は明確なバンド端が確認できなかったため計算できてはいない。計算結果より 1.77~1.79 eV のバンドギャップが得られた。銀の組成が多くなると、バンドギャップは若干高くなる。これは銀の組成を多くすると熱処理温度が低温で抵抗率が低くなること

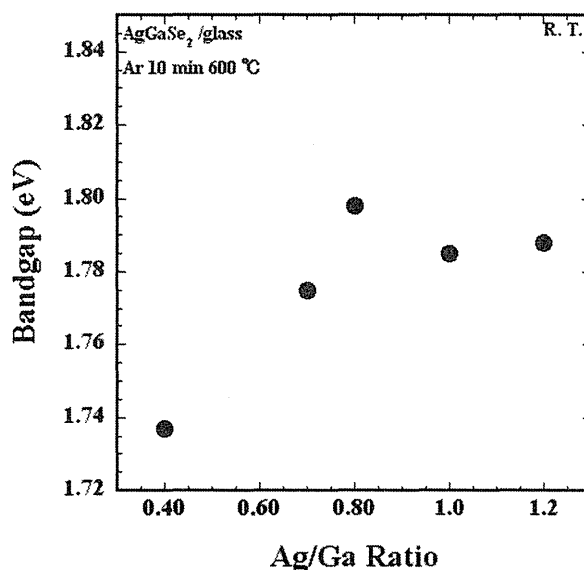


Fig. 7 Relationship between bandgap energy and Ag/Ga ratio on AgGaSe₂ thin Films.

からキャリア濃度の増加が考えられる。このキャリアが光を吸収し、光学的なバンドギャップが変化したと考えられる。どの値もそのほかで報告されている文献値^{5,6,13-15)}とほぼ一致している。

3.5 電氣的測定

Fig. 8 に四端針法にて測定した抵抗率の熱処理温度依存と組成変化のグラフを示す。なお、Ga-rich サンプルとなる $\text{Ag/Ga} = 0.4 \sim 0.8$ についてはどの熱処理温度でも高抵抗となり測定できなかった。四端針法の本装置の測定不能高抵抗域は $10^6 \Omega/\square$ 以上である。また図中 Over load とは高抵抗で測定不能であったことを示す。

温度依存性について、どのサンプル ($\text{Ag/Ga} = 1.0, 1.2, 1.5$) も熱処理温度 400°C までは抵抗率は減少傾向であった。また AgGaSe_2 相の結晶成長が X 線回折によって確認された 400°C 以上の熱処理温度では抵抗率は上昇傾向であった。これは熱処理温度 400°C までは積層した各元素が熱エネルギーによってしだいに結晶化したと考えられる。また 400°C 以上の熱処理温度で抵抗率が上昇したことについては AgGaSe_2 相の成長によるものと考えられる。 AgGaSe_2 は非常に高

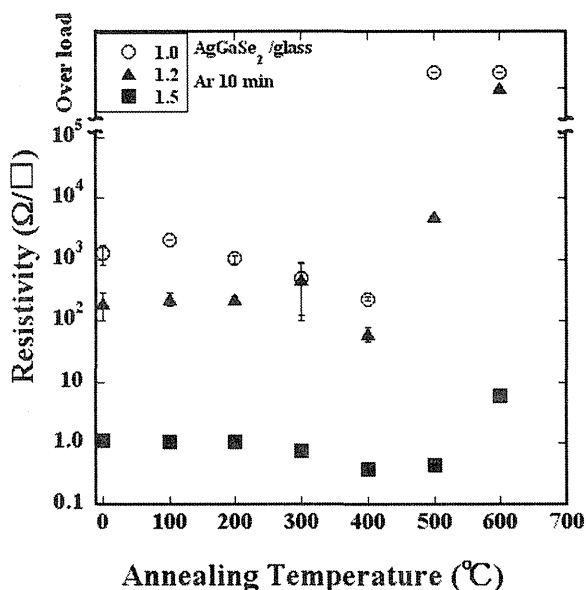


Fig. 8 Dependence of electrical resistivity as a function of annealing temperature on AgGaSe_2 thin films at annealing temperature of 600°C .

抵抗で半絶縁物とする文献¹⁶⁾もある。熱処理温度によって抵抗率が変化するのは、残った異相が電気伝導のパスをつくり、このパスにキャリアが流れるため抵抗が低くなったと考えられる。このため熱処理温度に依存するように抵抗率は上昇している。

また Ag/Ga 比の増加、つまり銀組成が増加するとともに抵抗率の減少がみられた。特に Ag/Ga 比 1.5 において劇的な抵抗率の減少が確認された。これは過剰な銀組成がキャリアのパスをつくり抵抗率が減少したと考えられる。

3.6 EPMA 測定

Fig. 9 に熱処理温度 600°C での EPMA 測定結果を示す。プロット点は測定結果を示し、実線は蒸着開始前の原料比率を示した。

EPMA 結果からすべてのサンプルで Se-poor となった。これは、Se は一般的に蒸気圧が高いので、熱処理によって抜けたと考えられる。Ga-rich サンプル (Ag/Ga 比 < 1) では、Ag-poor, Se-poor であり、Ga-rich であった。またこれらのサンプルは P 型であった。一方、Ag-rich サンプル (Ag/Ga 比 ≥ 1) では、Se-poor, Ga-poor, Ag-rich であった。またこれらの伝導型は N

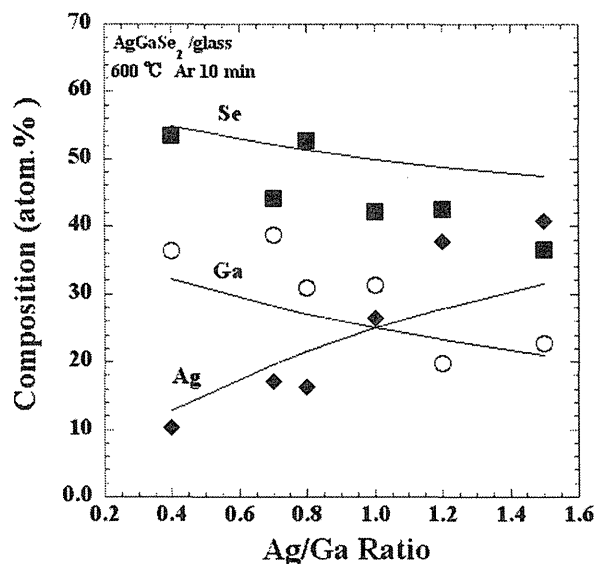


Fig. 9 Relationship between EPMA results and Ag/Ga ratio on AgGaSe_2 thin films at annealing temperature of 600°C .

型であった。

以上の結果から、N型伝導に起因している点欠陥としてはSe空孔(V_{Se})が考えられる。これはそのほかのCuInSe₂についても同様の報告があり、またNiggeらもN型の起源としてSe空孔をあげている¹⁷⁾。一方P型伝導に起因する点欠陥についてはEPMA測定の結果から銀空孔(V_{Ag})とSeサイトGa(Ga_{Se})考えられる。同じくカルコパイライト系のCu系では、Zungerらの第I原理計算からI族空孔の V_{Cu} がP型の起源としては最も生成しやすいという報告があり¹⁸⁾、またNiggeらがフォトルミネッセンス測定によってP型の起源はカチオン空孔(V_{cat})と報告していることから、P型伝導に起因する点欠陥は、 V_{Ag} と考えられる。

4. 結論

二元系材料であるAg₂SeとGa₂Se₃を、Ag/Ga=0.4~1.5まで蒸着源の組成を変えることによって真空蒸着法にてAgGaSe₂薄膜を室温でガラス基板上に作製した。このサンプルをArガス雰囲気にて100~600°Cでの温度で熱処理を行った。

熱処理温度変化では、熱処理温度600°CにてAgGaSe₂単相の育成に成功した。さらに、組成変化でもAg/Ga比0.4以外で単相を確認できた。これらの膜はAgGaSe₂のJCPDSと比較すると(112)に配向し、特にAg/Ga比0.8がもっとも配向が強かった。ピーク位置から格子定数を計算したところ熱処理温度を高くするにしたがってJCPDS値と近づき、600°Cのときがもっとも近づく結果となった。この組成変化ではa軸はJCPDS値とほぼ一致し、c軸では化学量論的組成比のときが最も近い値であった。

触針計で観察した表面状態では、Ag-richサンプルでは平坦な表面に大きな粒界が観察された。一方Ga-richサンプルではシャープな表面状態で小さな粒界であった。

透過率測定ではAg/Ga比1.5以外ではっきりとした基礎吸収端が観測され、干渉も見られた。光学的なバンドギャップを計算したところ、1.77~1.79 eVであった。これは報告されているAgGaSe₂のバンドギャップと一致する結果であった。

電氣的測定ではAg-richは低抵抗となったがGa-richサンプルでは高抵抗であった。EPMA測定の結果からGa-richサンプルではAg-poor、Se-poor、Ga-richで、Ag-richサンプルではGa-poor、Se-poor、Ag-richであった。またAg-richサンプルではN型、Ga-richサンプルではP型であった。伝導型に起因している点欠陥として、N型がSe空孔、P型がAg空孔であると考えられる。さらに、N型のキャリアがP型のキャリアと補償しているとみられ、このため高抵抗となったと考えられる。

引用文献

- 1) 三宅 秀人, 杉山 耕一: 応用物理 **65** (1996) 173.
- 2) B. M. Basol, A. Halani, C. Leidholm, G. Norsworthy, V. K. Kapur, A. Swartzlander and R. Matson: Prog. Photov. Res. Appl. **8** (2000) 227.
- 3) M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, J. Keane, D. L. Young, B. Egaas and R. Noufi: Prog. Photov. Res. Appl. **13** (2005) 209.
- 4) R. S. Feigelson and R. K. Route: J. Crystal Growth **104** (1990) 789.
- 5) R. S. Feigelson and R. K. Route: J. Crystal Growth **104** (1990) 789.
- 6) Y. S. Murthy, B. S. Naidu and P. J. Reddy: Vacuum **41** (1990) 4.
- 7) S. M. Patel and V. G. Kapale: Mater. Lett. **4** (1986) 3.
- 8) Y. S. Murthy, O. M. Hussain, B. S. Naidu and P. J. Reddy: Mater. Lett. **10-12** (1991) 504.

- 9) 吉田 貞史: 薄膜 (培風館, 1999).
- 10) 小長井 誠: 薄膜太陽電池の基礎と応用(オーム社, 2001).
- 11) H. Matsuo, K. Yoshino, T. Ikari and T. Nakada: Ex. Abstract, PVSEC-15 (2005) 586.
- 12) T. Nakada, K. Yamada, R. Arai, H. Ishizaki and N. Yamada: Proc. 20th European Photovoltaic Solar energy Conference and Exhibition (2006) (印刷中).
- 13) S. R. Hahn and W. T. Kim: Phys. Rev. **27** (1983) 8 .
- 14) S. M. Patel and V. G. Kapal: Thin Solid Films **148** (1987) 143.
- 15) T. S. Murty, S. Uthanna, B. S. Naidu and P. J. Reddy: Solid State Comm. **179** (1991) 227.
- 16) B. Tell and H. M. kasper: Phys. Rev. **B 4** (1971) 4455.
- 17) K. M. Nigge, F. P. Baumgartner and E. Bucher: Sol. Energy Mater. and Sol. Cell **43** (1996) 335.
- 18) A. Zunger, S. B. Zhang and S-H Wei: Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1997) 313.